

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-266111

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl. G03F 7/039  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
H01L 21/027

(21)Application number : 05-079113

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 12.03.1993

(72)Inventor : HAYASHI YOSHIO  
MIYAMURA MASATAKA  
ONISHI KIYONOBU  
SATO KAZUO  
CHIBA KENJI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a photosensitive compsn. having high sensitivity and high resolution in short-wavelength light source, not causing phase separation in the state of a film and capable of stably giving a fine resist pattern as a photosensitive compsn. suitable for use as a resist material.

CONSTITUTION: This photosensitive compsn. contains a polymer obtd. by protecting alkali-soluble groups in an alkali-soluble polymer with groups unstable to an acid, a compd. which generates the acid by exposure, at least one kind of amine compd. selected from among imidazola compds., alanine compds., adenine compds. and adenosine compds., and a phenol compd. as essential components.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3293940

[Date of registration] 05.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-20968

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 22.11.2001

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6-266111

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 9 月 22 日

(51) Int. Cl.	識別記号	F I
G03F 7/039	501	
7/004	501	
	503	
H01L 21/027		
	7352-4M	H01L 21/30 301 R
		審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平 5-79113

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 3 月 12 日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町 72 番地

(72) 発明者 林 理生

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地

株

株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 宮村 雅隆

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地

株

株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 大西 廉伸

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地

株

株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【目的】レジスト材料として好適に用いられる感光性組成物であって、短波長の光源に対して高感度、高解像性であり、且つ膜の状態で相分離を生じることなく、安定して微細なレジストパターンを得ることの可能な感光性組成物を提供する。

【構成】アルカリ可溶性重合体のアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなる重合体と、露光により酸を発生する化合物と、イミダゾール化合物、アラニン化合物、アデニン化合物、及びアデノシン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミン化合物と、フェノール化合物とを、必須成分として含有する感光性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなるポリマーと、

(b) 露光により酸を発生する化合物と、

(c) イミダゾール化合物、アラニン化合物、アデニン化合物、及びアデノシン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミン化合物とを、必須成分として含有する感光性組成物。

【請求項 2】 (a) アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなるポリマーと、

(b) 露光により酸を発生する化合物と、

(d) フェノール化合物とを、必須成分として含有する感光性組成物。

【請求項 3】 (a) アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなるポリマーと、

(b) 露光により酸を発生する化合物と、

(c) イミダゾール化合物、アラニン化合物、アデニン化合物、及びアデノシン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミン化合物と、

(d) フェノール化合物とを、必須成分として含有する感光性組成物。

【請求項 4】 請求項 1 記載の感光性組成物を主成分とする樹脂層を、基板上に形成する工程と、

前記樹脂層にパターン露光する工程と、

前記露光後の樹脂層をベーキングする工程と、

前記ベーキング後の樹脂層を、現像液としてアルカリ溶液を用いて現像処理する工程と、を具備するパターン形成方法。

【請求項 5】 請求項 2 記載の感光性組成物を主成分とする樹脂層を、基板上に形成する工程と、

前記樹脂層にパターン露光する工程と、

前記露光後の樹脂層をベーキングする工程と、

前記ベーキング後の樹脂層を、現像液としてアルカリ溶液を用いて現像処理する工程と、を具備するパターン形成方法。

【請求項 6】 請求項 3 記載の感光性組成物を主成分とする樹脂層を、基板上に形成する工程と、

前記樹脂層にパターン露光する工程と、

前記露光後の樹脂層をベーキングする工程と、

前記ベーキング後の樹脂層を、現像液としてアルカリ溶液によって現像処理する工程と、を具備するパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置、特に大規模集積回路 (LSI) の微細加工に用いられる感光性組成物、及びパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSI等の半導体装置の製造では、フォトリソグラフィによる微細加工技術が採用されている。かかる技術は、具体的には、以下の如きプロセスに沿って行われる。即ち、まずシリコン単結晶ウェハ等の基板上に、例えばスピンコーティング法によってフォトリソ膜を形成する。次いで、このレジスト膜に対して露光を行った後、現像、リンス等の処理を施してレジストパターンを形成する。続いて、レジストパターンを耐エッチングマスクとして露出するウェハ表面をエッチングすることにより微細な幅の線や窓を開孔し、所望のパターンを形成する。

【0003】LSIの製造工程においては、LSIの高密度集積化に伴い、リソグラフィ技術において、より微細なパターン形成の可能な加工技術が求められている。かかる要望に対して、従来より露光光源の短波長化が試みられている。その具体的な施策として、KrFエキシマレーザ (波長248nm)、ArFエキシマレーザ (波長193nm)等のdeepUVを光源とし、更に、レジスト材料として、露光部が現像液に対して溶解するような機能を有するポジ型レジストを用いるリソグラフィ技術が検討されている。

【0004】しかしながら、従来のレジスト材料では、deepUVに対する吸収が過度に大きいため、露光時において、レジスト膜の表面から離れた部分 (例えば、レジスト膜の基板と接する界面領域) にまでUV光を十分に到達させることができない。その結果、レジスト膜の露光部では、全膜厚に亘って露光による化学変化が十分に起こらず膜厚方向での現像液に対する溶解性が不均一になる。特に、上述したようなレジスト膜の表面から離れた部分での溶解性は充分ではなく、現像後に形成されるレジストパターンの断面形状が三角形となる。従って、得られたレジストパターンを基板等に対する耐エッチングマスクとして使用する場合、目的の微細なパターンを基板等に転写できず問題となっていた。

【0005】このような問題を解決するレジスト材料として、化学増幅型と呼ばれるレジストが提案されている。化学増幅型レジストとは、光照射により強酸を発生する化合物、即ち、光酸発生剤と、発生した酸により疎水性の基が分解され、親水性の物質に変化する化合物と、を含有する感光性組成物である。具体的には、H. Ito, C. G. Wilson, J. M. J. Frechet, 米国特許第4, 491, 628号 (1985) に、ポリ (p-ヒドロキシステレン) の水酸基をブトキシカルボニル基でブロックしてなるポリマーと、光酸発生剤としてオニウム塩を含むポジ型レジストが開示されている。また、M. J. O'Brien, J. V. Crivello, SPIE Vol. 920, Advances in Resist Technology and Processing, p42, (1988) に

は、*m*-クレゾールノボラック樹脂とナフタレン-2-カルボン酸-*tert*-ブチルエステルと、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウム塩を含むポジ型レジストが開示されている。更に、H. Ito, SPIE Vol. 920, Advances in Resist Technology and Processing, p33, (1988) には、2,2-ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパンやポリフタルアルデヒドと、光酸発生剤としてオニウム塩を含むポジ型レジストが開示されている。

【0006】これら化学増幅型レジストでは、光酸発生剤より発生する酸が触媒として機能し、微量でも効率よくレジスト内部で化学的变化を引き起こす。その結果、レジスト膜に露光した際、放射線が膜表面に比べて到達し難い膜内部においても十分に反応が進行する。ひいては、現像処理後に、断面矩形の、特にライン部の側面が急峻なレジストパターンを形成することが可能となる。

【0007】しかしながら、上述した化学増幅型レジストでは、レジスト膜の露光部で発生する酸が微量であるため、周囲の環境、特にレジスト膜表面の雰囲気中の酸素、水分及びその他の微量成分の影響を受け易く、安定して微細なパターンを形成することができない。具体的には、S. A. MacDonald, N. J. Cleark, H. R. Werdt, C. G. Willson, C. D. Snyder, C. J. Knors, N. B. Deyoe, J. G. Maltabes, J. R. Morrow, A. E. McGuire and S. J. Hplmes, Proc. SPIE, Vol. 1466, 2 (1991) に、雰囲気中に含まれる微量のジメチルアニリンが、光照射によってレジスト膜の表面付近で発生した酸を失活させるため、当該レジスト膜表面に難溶化層、即ち現像液に対して溶解速度が著しく小さい層が生成し、この難溶化層が、露光及び現像処理後にレジストパターンの表面に庇状に残ることが報告されている。この難溶化層は、レジストの解像性能を低下させ、これに起因してレジストパターンに生じた庇は、半導体基板領域のエッチング精度に悪影響を及ぼす。

【0008】また、上述した化学増幅型レジストを用いてパターン形成を行う場合、レジスト膜を形成する際、即ち基板上にレジストの溶液を塗布する際に、成分の分子量の差に起因して、膜中で相分離が生じて成分の濃度分布が不均一になることがある。この結果、膜の露光部で均一に化学的变化が進行せず、断面矩形の微細なレジストパターンを安定して得ることができない。

【0009】これらのうち相分離に関しては、具体的には、H. Ito, J. Polymer. Sci. : Part A 24, 2971 (1986) に、レジスト材料の成分として用いられる、フェノール性水酸基が、部分的に *tert*-ブトキシカルボニルによって保護されるポリビニルフェノールの合成方法において、当該ポ

リマーの保護基の導入率によっては、相分離が生じることが報告されている。また、レジスト膜における成分の濃度分布に関して、具体的には、M. Toriumi, M. Yanagimachi and H. Masuhara, Proc. SPIE, Vol. 1466, 458 (1991) に記載されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたもので、その課題とするところは、半導体装置製造プロセスのフォトリソグラフィ技術において、レジスト材料として好適に用いられる感光性組成物であって、特に短波長の光源に対して高感度、高解像性であり、且つ膜の状態で相分離を生じることなく、また周囲の雰囲気の影響を受け難く、安定して微細なレジストパターンを得ることの可能な感光性組成物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明の課題は、下記第一ないし第二の感光性組成物によって解決される。

【0012】即ち、本発明の第一の感光性組成物は、

(a) アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなるポリマーと、(b) 露光により酸を発生する化合物と、(c) イミダゾール化合物、アラニン化合物、アデニン化合物、及びアデノシン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミン化合物とを、必須成分として含有する組成物である。

【0013】かかる第一の感光性組成物は、ポジ型の化学増幅型レジストに相当する。即ち、当該感光性組成物をパターン形成プロセスに適用した際、その露光部では、成分(b)から酸が発生し、ベーキングによってこの酸が触媒的に作用して成分(a)に導入されている酸に対して不安定な基を分解し、アルカリ可溶性基を生じさせる。この結果、当該露光部は、成分(a)において、アルカリ溶解性、即ちアルカリ溶液に対する溶解速度が増大するため、アルカリ溶液を用いて現像処理することによって選択的に溶解除去される。こうして、所定幅のライン及びスペースからなる微細パターンが形成される。

【0014】特に、この第一の感光性組成物は、上記成分(a)及び(b)に加えて、成分(c)、即ち特定のアミン化合物を含有する。当該感光性組成物では、この特定のアミン化合物が、成分(a)のポリマー及び成分(b)の低分子量の化合物の相溶性を高める。このため、膜の状態において相分離が起こることはなく、膜全体に亘って各成分の濃度分布が一定であり、露光等による化学的变化が均一に進行する。また、前記特定のアミン化合物が膜の露光部におけるアルカリ溶解性を助長するため、その表面における難溶化層の生成が抑制され

る。

【0015】従って、本発明の第一の感光性組成物は、化学増幅型レジストとして特有の高感度、高解像性を保持し、更に、パターン形成プロセスを通して安定であり、微細な断面矩形のパターンを供する。

【0016】一方、本発明の第二の感光性組成物は、(a) アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなるポリマーと、(b) 露光により酸を発生する化合物と、(d) フェノール化合物とを、必須成分として含有する組成物である。

【0017】かかる第二の感光性組成物も、ポジ型の化学増幅型レジストに相当し、パターン形成プロセスに適用した際、上述した第一の組成物と同様の機構に従って微細なパターンを供する。

【0018】また、この第二の感光性組成物は、上記成分(a)及び(b)に加えて、成分(d)、即ちフェノール化合物を含有する。当該感光性組成物では、このフェノール化合物が、成分(a)のポリマー及び成分

(b)の低分子量の化合物の相溶性を高める。このため、上記第一の組成物と同様、膜の状態において相分離が起こることはなく、膜全体に亘って各成分の濃度分布が一定であり、露光等による化学的变化が均一に進行する。特にこの場合、前記フェノール化合物中の水酸基が、成分(a)のポリマーにおいて保護されず残存するアルカリ可溶性基と反応し、分子量の高い成分(a)の分離を防止すると考えられている。また、前記フェノール化合物が膜の露光部におけるアルカリ溶解性を助長するため、その表面における難溶化層の生成が抑制される。

【0019】従って、本発明の第二の感光性組成物についても、化学増幅型レジストとして特有の高感度、高解像性を保持し、更に、パターン形成プロセスを通して安定であり、微細な断面矩形のパターンを供する。

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】本発明の第一及び第二の感光性組成物において成分(a)であるポリマーは、アルカリ可溶性ポリマーをベースポリマーとし、当該ベースポリマー中のアルカリ可溶性基、例えばフェノール性水酸基、カルボキシル基等を、酸に対して不安定な基(保護基)によって保護し、そのアルカリ親和性を抑制させた化合物である。かかるポリマーは、未露光の状態ではアルカリ溶液に対して実質的に不溶であるが、露光時においては、成分(b)から発生する酸によって前記保護基が分解し、

前記ベースポリマーに備わっていたアルカリ可溶性基が再生するため、アルカリ溶解性を呈する化合物に変化する。尚、このポリマーの分子量は、耐熱性を向上させる観点から、約1000以上であることが好ましい。

【0022】前記成分(a)のポリマーとして、好ましくは、フェノール骨格を有するアルカリ可溶性ポリマーをベースポリマーとしたエーテルまたはエステル、具体的には、フェノール骨格を有するポリマーのフェノール性水酸基を、適切なエーテル化剤またはエステル化剤で処理しエステル化またはエステル化することによって保護した化合物、を用いることができる。

【0023】前記フェノール骨格を有するアルカリ可溶性ポリマーとしては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン-5,6,7,5',6',7'-ヘキサノール、フェノールフタレイン等をモノマー単位として有するポリマー、またポリビニルフェノール、ノボラック樹脂が挙げられる。

【0024】また、前記フェノール骨格を有するアルカリ可溶性ポリマーに、保護基として導入されるエーテル及びエステルとしては、例えば、テトラヒドロピラニルエーテル、ベンジルエーテル、メチルエーテル、エチルエーテル、n-プロピルエーテル、iso-プロピルエーテル、tert-ブチルエーテル、アリルエーテル、メトキシメチルエーテル、p-プロモフェナシルエーテル、トリメチルシリルエーテル、ベンジルオキシカルボニルエーテル、tert-ブトキシカルボニルエーテル、tert-ブチルアセテート、4-tert-ブチルベンジルエーテル、メチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、iso-プロピルエステル、tert-ブチルエステル、n-ブチルエステル、iso-ブチルエステル、ベンジルエステル等を挙げることができる。

【0025】尚、上述したようなポリマーでは、ベースポリマー中の全てのフェノール性水酸基は保護されず一部残存する。従って、このポリマーは、実質的には、エーテルまたはエステルが導入されたモノマー単位、及びフェノール性水酸基を有するモノマー単位からなる共重合体となっている。

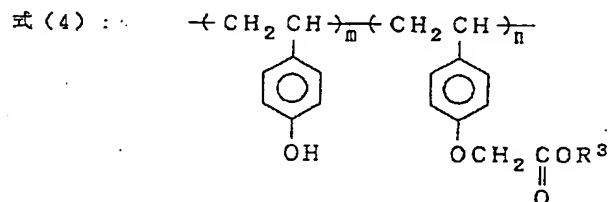
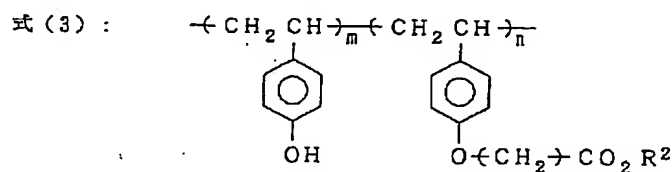
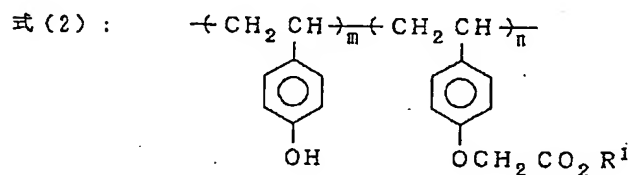
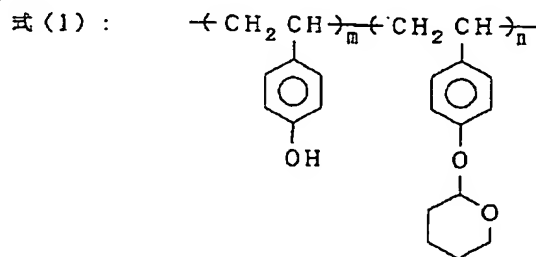
【0026】前記成分(a)のポリマーとして、特に好ましくは、下記式(1)ないし(4)で表される化合物が挙げられる。

【0027】

【化1】

7

8



式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は、1価の有機基を表し、 $m$ 及び $n$ は、共重組成を表す。尚、この1価の有機基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $iso$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $tert$ -ブチル、 $iso$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、ベンジル等を挙げることができる。

【0028】本発明の第一及び第二の感光性組成物における、成分(b)である露光により酸を発生する化合物は、化学増幅型レジストの光酸発生剤に相当する。かかる化合物には、光酸発生剤として公知の化合物及び混合物、例えば、オニウム塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノン-ジアジドスルホン酸クロリド、スルホン酸エステル類等を用いることができる。

【0029】前記オニウム塩としては、例えば、 $\text{CF}_3^+$ 、 $\text{SO}_3^+$ 、 $p\text{-CH}_3$ 、 $\text{PhSO}_3^+$ 、 $p\text{-NO}_2$ 、 $\text{PhSO}_3^+$  (但し $\text{Ph}$ はフェニル基)等を対アニオンとするジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が挙げられる。

【0030】前記有機ハロゲン化合物としては、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、例えば、米国特許第3,515,552号、米国特許第3,536,489号、米国特許第3,779,778号、及び西ドイツ

特許公開公報第2,243,621号に開示されたものが挙げられる。

【0031】また、上記以外の光酸発生剤としては、例えば、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号、特開昭60-138539号、特開昭56-17345号、及び特開昭50-36209号に開示された化合物が挙げられる。

【0032】このような化合物を具体例としては、ジ(p-ターシャリーブチルベンゼン)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、オルトニトロベンジルバタトレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(ターシャリーブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムバタトレンスルホネート、4-(ジ $n$ -プロピルアミノ)-ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリル-メルカプト-2,5-ジエトキシ-ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3,4,5-

30

40

50

トリメトキシ -スチリル) -6- トリクロロメチル -2- ビロン、4- (4-メトキシ -スチリル) -6- (3,3,3-トリクロロ -プロペニル) -2- ビロン、2-トリクロロメチル -ベンズイミダゾール、2-トリプロモメチル -キノリン、2,4-ジメチル -1-トリプロモアセチル -ベンゼン、4-ジプロモアセチル -安息香酸、1,4-ビス -ジプロモメチル -ベンゼン、トリス -ジプロモメチル -S-トリアジン、2- (6-メトキシ -ナフチル -2-イル) -4,6- ビス -トリクロロメチル -S-トリアジン、2- (ナフチル -1-イル) -4,6- ビス -トリクロロメチル -S-トリアジン、2- (ナフチル -2-イル) -4,6-ビス -トリクロロメチル -S-トリアジン、2- (4-エトキシエチル -ナフチル -1-イル) -4,6-ビス -トリクロロメチル -S-トリアジン、2- (ベンゾピラニ -3-イル) -4,6-ビス -トリクロロメチル -S-トリアジン、2- (4-メトキシ -アントラシ -1-イル) -4,6-ビス -トリクロロメチル -S-トリアジン、2- (フェナンチ -9-イル) -4,6-ビス -トリクロロメチル -S- トリアジン、o-ナフトキノンジアジド -4-スルホン酸クロリド等がある。スルホン酸エステルとしては、ナフトキノンジアジド -4-スルホン酸エステル、ナフトキノンジアジド -5-スルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸 -o-ニトロベンジルエステル、p-トルエンスルホン酸 -2,6-ジニトロベンジルエステル等を挙げることができる。

【0033】本発明の第一及び第二の感光性組成物において、前記成分(b)の配合量は、組成物の全固形成分中、好ましくは約0.01~50重量%、より好ましくは0.1~10重量%の範囲とする。当該成分(b)の配合量が0.01重量%未満であると、十分な感光特性を得ることが困難になる恐れがある。一方、50重量%を越えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になったり、パターン形成後の除去に際して残渣が生じる恐れがある。

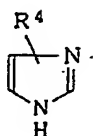
【0034】本発明の第一の感光性組成物において、成分(c)であるアミン化合物は、イミダゾール化合物、アラニン化合物、アデニン化合物、及びアデノシン化合物から選ばれる特定のアミン化合物である。

【0035】ここで、前記イミダゾール化合物とは、イミダゾールまたはその誘導体である。その具体例としては、下記式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0036】

【化2】

式(5)：



式中、R<sup>4</sup> は1価の有機基を表す。

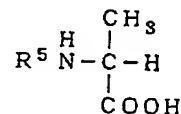
【0037】前記アラニン化合物とは、アラニンまたは

その誘導体である。その具体例としては、下記式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0038】

【化3】

式(6)：



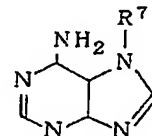
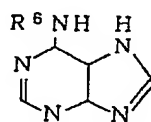
式中、R<sup>5</sup> は1価の有機基を表す。前記アデニン化合物とは、アデニンまたはその誘導体である。その具体例としては、下記式(7)及び式(8)で表される化合物が挙げられる。

【0039】

【化4】

式(7)：

式(8)：

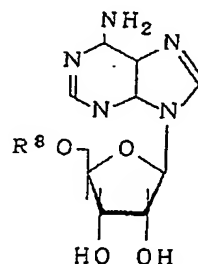


式中、R<sup>6</sup> 及びR<sup>7</sup> は夫々1価の有機基を表す。前記アデノシン化合物とは、アデノシンまたはその誘導体である。その具体例としては、下記式(9)で表される化合物が挙げられる。

【0040】

【化5】

式(9)：



式中、R<sup>8</sup> は1価の有機基を表す。

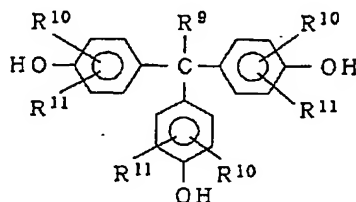
【0041】尚、式(5)ないし(9)の化合物において、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、及びR<sup>8</sup>として導入される1価の有機基としては、特に限定されるものではないが、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、iso-ブチル、sec-ブチル、ベンジル等を挙げることができる。

【0042】本発明の第一の感光性組成物において、前記成分(c)の配合量は、組成物の全固形成分中、好ましくは約0.01~50重量%、より好ましくは0.1~30重量%の範囲とする。当該成分(c)の配合量が0.01重量%未満であると、現像処理後に残渣が生じ、形成されるパターンの表面が荒れる恐れがあり、一

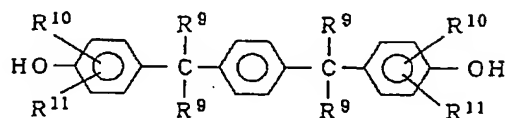
11

方、50重量%を越えると、レジスト膜における露光部と未露光部とのアルカリ溶液に対する溶解速度の差が小さくなり、解像性が低下する恐れがある。

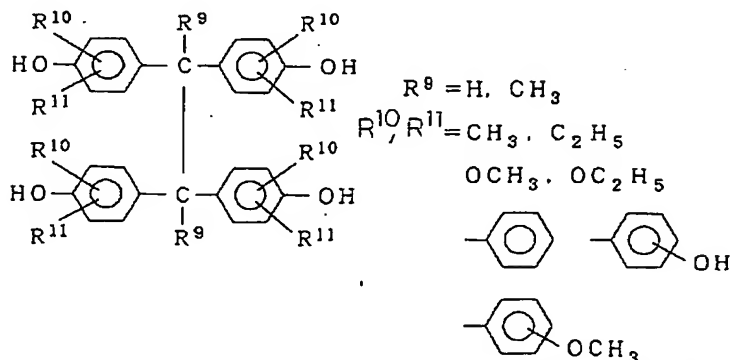
【0043】本発明の第二の感光性組成物において、成分(d)であるフェノール化合物は、構造中にフェノール骨格、換言すればフェノール性水酸基を有する化合物である。かかるフェノール化合物には、好ましくは、成分(a)であるポリマー、特にフェノール骨格を有するポリマーをベースポリマーとしたエーテルまたはエステル式(10)：



式(11)：



式(12)：



本発明の第二の感光性組成物において、前記成分(d)の配合量は、組成物の全固形成分中、好ましくは約0.01~50重量%、より好ましくは0.1~10重量%の範囲とする。当該成分(c)の配合量が0.01重量%未満であると、十分な感光性能を得ることが困難になる恐れがあり、一方、50重量%を越えると、均一なレジスト膜を形成することが困難になる恐れがある。

【0046】本発明の第一及び第二の感光性組成物には、上述したような必須成分の他、更に必要に応じて、塗膜改質剤としての界面活性剤、反射防止剤としての染料等を配合してもよい。

【0047】本発明の第一及び第二の感光性組成物は、上述したような必須成分、及び必要に応じてその他の添

12

ルに比べて、低分子量のものをを用いる。

【0044】前記フェノール化合物の具体例としては、下記式(10)、式(11)、及び式(12)で表される化合物が挙げられる。これらのうち、特にトリフェノール化合物、即ちフェノール性水酸基を3個有する化合物が好適である。

【0045】

【化6】

40 加剤を、適切な有機溶剤に溶解し、濾過することにより調製され得る。ここで用いる有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、乳酸メチル等のエステル系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独で使用しても、混合物の形で使用し

50 てもよい。また、これら溶剤は、キシレン、トルエン、



イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコールを適量含んでいてもよい。

【0048】本発明では、前記成分(a)及び(b)に加え、前記第一の組成物の成分(c)である特定のアミン化合物、及び前記第二の組成物の成分(d)であるフェノール化合物を併用することによって、更に優れた感光性組成物が提供される。即ち、第三の感光性組成物として、(a)アルカリ可溶性ポリマーのアルカリ可溶性基を、酸に対して不安定な基によって保護してなるポリマーと、(b)露光により酸を発生する化合物と、

(c)イミダゾール化合物、アラニン化合物、アデニン化合物、及びアデノシン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のアミン化合物と、(d)フェノール化合物とを、必須成分として含有する感光性組成物が提供される。

【0049】かかる第三の感光性組成物では、前記成分(c)及び(d)が、成分(a)のポリマー及び成分(b)の低分子量の化合物の相溶性をより一層高めるため、膜の状態における相分離の発生が防止される。また、成分(c)及び(d)の組合せが、膜の露光部でのアルカリ溶液に対する溶解速度を著しく高めるため、その表面における難溶化層の生成が抑制され、更に、露光部及び未露光部のコントラストが向上する。

【0050】従って、本発明の第三の感光性組成物は、化学増幅型レジストとして特有の高感度、高解像性を保持し、前記第一及び第二の組成物にも増してパターン形成プロセスを通して安定であり、微細な断面矩形のパターンを供する。

【0051】前記第三の感光性組成物において、各成分の配合量については、前記第一及び第二の組成物の場合と同様の範囲で設定することが好ましい。

【0052】また、前記第三の感光性組成物では、成分(c)として、好ましくはイミダゾール化合物、特に好ましくは前記式(5)の化合物を用いる。また、成分(d)として、好ましくは前記式(10)、式(11)、及び式(12)の化合物、特に好ましくはトリフェノール化合物を用いる。

【0053】尚、前記第三の感光性組成物の調製、用いる有機溶剤、更に配合され得る他の添加剤に関しては、前記第一及び第二の組成物の場合と同様である。

【0054】次に、本発明の第一、第二、または第二の感光性組成物を用いたレジストパターンの形成プロセスについて説明する。

【0055】まず、前記成分を有機溶剤に溶解して調製された感光性組成物の溶液を、回転塗布法やディッピング法により基板上に塗布した後、約150℃以下、好ましくは70~120℃で乾燥して、上記組成物を主成分として含む感光性の樹脂層(レジスト膜)を形成する。ここで用いる基板としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成された段差を有す

るシリコンウェハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAs等のIII-V化合物半導体ウェハ等を挙げることができる。

【0056】次いで、前記レジスト膜にパターン露光を行う。このとき、レジスト膜の露光部では、感光性組成物の成分(b)から酸が発生する。

【0057】かかる露光における光源には、例えば、低圧水銀ランプのi線、h線、g線、キセノンランプ光、KrFやArFのエキシマレーザのようなdeepUV等の各種紫外線、X線、電子線、γ線、イオンビーム等が使用され得る。パターン露光の具体的な方法としては、紫外線、X線を用いる場合、前記レジスト膜に、所定のマスクパターンを介して選択的な露光を行う。一方、電子線、イオンビーム等を用いる場合、マスクを用いずこれら放射線を走査して、前記レジスト膜に直接パターン露光を行う。尚、未露光部の溶解速度を遅くして解像性を向上させるために、パターン露光部に加熱しながらレジスト膜全面に露光するかぶり露光を行うこともできる。

【0058】続いて、露光後のレジスト膜を、熱板、オーブンを用いて、または赤外線照射等によって熱処理(ベーキング)する。かかるベーキングによって、レジスト膜の露光部では、露光時に発生した酸が拡散して成分(a)のポリマーに作用し、導入された保護基を分解してアルカリ可溶性基を再生させる。

【0059】尚、ベーキングの温度は、好ましくは約50~160℃、より好ましくは70~150℃の範囲に設定する。当該温度が50℃未満であると、成分(b)から発生した酸を、成分(a)に充分反応させることができない恐れがあり、160℃を越えると、レジスト膜の露光部及び未露光部に亘って、過度の分解や硬化が発生する恐れがある。

【0060】次いで、ベーキング後のレジスト膜をアルカリ溶液を用いて浸漬法、スプレー法等に従って現像処理することにより、レジスト膜の露光部を選択的に溶解除去し、所望のパターンを得る。ここで現像液として用いるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の水溶液のような無機アルカリ溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、またはこれらにアルコール、界面活性剤等を添加したもの、を挙げることができる。

【0061】現像処理後の基板及びレジスト膜(レジストパターン)に対しては、水等を用いてリンス処理を施し、更に乾燥させる。

【0062】尚、上述したプロセスでは、レジストパターンの耐熱性をより向上させるべく、現像処理後に、基板を徐々に加熱することによって、レジストパターン中の樹脂成分(成分(a)のポリマー)を架橋させ

るといったステップベークや、加熱しながら deep UV を照射してレジストパターン中の樹脂成分（成分（a）のポリマー）を架橋させるといった deep UV キュア等の処理を行うこともできる。

【0063】また、レジスト膜の未露光部のアルカリ溶液に対する溶解速度をより低下させ、露光部とのコントラストを向上させるべく、露光前または露光後に、レジスト膜を低濃度のアルカリ溶液に浸漬し、引続きより濃度の高いアルカリ溶液を用いて現像処理を行ってもよい。この場合、低濃度のアルカリ溶液に代って、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ヘキサメチルジシラザン等のアミン類にレジスト膜を浸漬したり、これらアミン類の蒸気にレジスト膜を暴露することもできる。更に、低濃度のアルカリ溶液やアミン類に暴露したレジスト膜を、必要に応じて熱処理することもできる。

【0064】

【実施例】以下、本発明を実施例に沿って詳細に説明する。尚、これら実施例は、本発明の理解を容易にする目的で記載されるものであり、本発明を特に限定するものではない。

酸に対して不安定な基が導入されたポリマーの合成  
窒素置換された四つ口フラスコ中で、ポリビニルフェノール（丸善石油化学社製：PHM-C）50 g をアセトン 200 ml に溶解させ、この溶液に、炭酸カリウム 17.63 g、ヨウ化カリウム 8.48 g、及び tert-ブ

チルプロモアセテート 24.38 g を添加して、攪拌しながら 7 時間還流させた。続いて、不溶分を濾過によって除去した後、アセトンを留去し、残部をエタノール 150 ml 中に溶解させた。この溶液を 1.5 ml の水中に滴下し、ポリマーを析出させた。このポリマーを濾取し、水 300 ml で 5 回洗浄した後、12 時間乾燥させた。次いで、乾燥後のポリマーを再度エタノール 200 ml に溶解させ、上記同様の操作で再沈及び精製させた後、真空乾燥器中において、50℃で 24 時間乾燥させて、ポリマー 52.0 g を得た。

【0065】得られたポリマーを  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにより分析したところ、ポリビニルフェノールの全フェノール性水酸基のうち 15% が tert-ブトキシカルボニルメチルエーテルに変化した化合物であることが確認された。かかるポリマーを [T-1] とする。

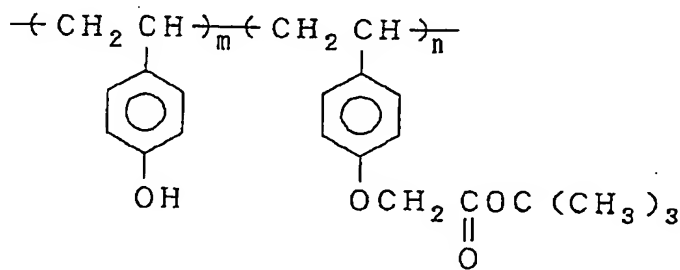
【0066】また、上記と同様の方法に従い、炭酸カリウム、ヨウ化カリウム、及び tert-ブチルプロモアセテートの配合量等を適宜調整することによって、ポリビニルフェノール中のフェノール性水酸基の置換率、即ちエーテルの導入率の異なる 8 種類のポリマー [T-2] ないし [T-9] を合成した。

【0067】これらポリマーの構造及び組成を下記表 1 に示す。

【0068】

【表 1】

表1: 酸に対して不安定な基が導入されたポリマーの構造及び組成



ポリマー略号	前記構造式中の m (モル比)	前記構造式中の n (モル比)
T-1	0. 8 5	0. 1 5
T-2	0. 8 0	0. 2 0
T-3	0. 8 0	0. 2 0
T-4	0. 7 9	0. 2 1
T-5	0. 7 5	0. 2 5
T-6	0. 6 7	0. 3 3
T-7	0. 6 2	0. 3 8
T-8	0. 5 0	0. 5 0
T-9	0. 8 1	0. 1 9

## 实施例 1 ~ 62

### (1) 感光性組成物の調製

下記表 2 ～ 7 に示す処方に従って、酸に対して不安定な基が導入されたポリマーと、光酸発生剤としてオニウム塩（トリフェニルスルホニウムトリフレート）と、アミン化合物及び／またはフェノール化合物とを、有機溶剤に溶解させ、この溶液を細孔径 0.2 ミクロンのフィルターを介して濾過し、感光性組成物〔R-1〕～〔R-62〕をワニスの状態で調製した。

【００６９】これら感光性組成物の調製において、組成物〔Ｒ－１〕～〔Ｒ－９〕ではイミダゾール化合物（Ａ－１～Ａ－３）を、〔Ｒ－１０〕～〔Ｒ－２１〕ではア

ラニン化合物（A-4 及び A-5）を、[R-22]～[R-33]ではアデニン化合物（A-6 及び A-7）を、[R-33]～[R-39]ではアデノシン化合物（A-8）を、[R-40]～[R-53]ではフェノール化合物（P-1～P-7）を、[R-54]～[R-62]ではイミダゾール化合物及びフェノール化合物（A-1～A-3, P-1）を配合した。

【0070】尚、表に続いて、略号で記されたアミン化合物、フェノール化合物及びオニウム塩の構造を示す。

40      [ 0 0 7 1 ]

【表 2】

表2:感光性組成物の調製

実施例 No	感光性 組成物 の記号	酸に対して不安定な基 が導入されたポリマー ※1 (配合量)	オニウム塩 の配合量	アミン化合物 (配合量)	有機溶剤 (配合量)
1	R-1	T-2 (2.0g)	30mg	A-1 (2.09mg)	エチルセロソルブアセテート (6.0g)
2	R-2	T-2 (2.0g)	30mg	A-2 (1.39mg)	"
3	R-3	T-2 (2.0g)	30mg	A-3 (4.31mg)	"
4	R-4	T-4 (2.0g)	40mg	A-1 (1.39mg)	"
5	R-5	T-4 (2.0g)	40mg	A-2 (0.93mg)	"
6	R-6	T-4 (2.0g)	40mg	A-3 (2.87mg)	"
7	R-7	T-4 (2.0g)	40mg	A-3 (5.74mg)	"
8	R-8	T-4 (2.0g)	40mg	A-3 (5.74mg)	"
9	R-9	T-4 (2.0g)	60mg	A-3 (12.93mg)	"

※表1参照

21

22

表3: 感光性組成物の調製

実施例 No.	感光性 組成物 の記号	酸に対して不安定な基 が導入されたポリマー ※1 (配合量)	オニウム塩 の配合量	アミン化合物 (配合量)	有機溶剤 (配合量)
10	R-10	T-5 (2.0g)	3.0mg	A-4 (0.65mg)	メチルメトキシプロピオネート (6.00g)
11	R-11	T-5 (2.0g)	3.0mg	A-4 (0.97mg)	"
12	R-12	T-5 (2.0g)	3.0mg	A-4 (1.30mg)	"
13	R-13	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-4 (0.86mg)	"
14	R-14	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-4 (1.30mg)	"
15	R-15	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-4 (1.73mg)	"
16	R-16	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-5 (1.41mg)	"
17	R-17	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-5 (2.11mg)	"
18	R-18	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-5 (2.81mg)	"
19	R-19	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-5 (1.87mg)	"
20	R-20	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-5 (2.81mg)	"
21	R-21	T-5 (2.0g)	4.0mg	A-5 (3.75mg)	"

※表1参照

表 4 : 感光性組成物の調製

実施例 No.	感光性 組成物 の記号	酸に対して不安定な基 が導入されたポリマー ※ 1 (配合量)	オニウム塩 の配合量	アミン化合物 (配合量)	有 機 溶 剤 (配合量)
2 2	R-22	T-5 (2.0 g)	30 mg	A-6 (0.98 mg)	メチルメトキシプロピオネート (6.00 g)
2 3	R-23	T-5 (2.0 g)	30 mg	A-6 (1.47 mg)	"
2 4	R-24	T-5 (2.0 g)	30 mg	A-6 (1.95 mg)	"
2 5	R-25	T-5 (2.0 g)	40 mg	A-6 (1.31 mg)	"
2 6	R-26	T-5 (2.0 g)	40 mg	A-6 (1.96 mg)	"
2 7	R-27	T-5 (2.0 g)	40 mg	A-6 (2.62 mg)	"
2 8	R-28	T-5 (2.0 g)	30 mg	A-7 (1.64 mg)	"
2 9	R-29	T-5 (2.0 g)	30 mg	A-7 (2.46 mg)	"
3 0	R-30	T-5 (2.0 g)	30 mg	A-7 (3.28 mg)	"
3 1	R-31	T-5 (2.0 g)	40 mg	A-7 (2.18 mg)	"
3 2	R-32	T-5 (2.0 g)	40 mg	A-7 (3.28 mg)	"
3 3	R-33	T-5 (2.0 g)	40 mg	A-7 (4.37 mg)	"

※表 1 参照

表 5 : 感光性組成物の調製

実施例 No.	感光性 組成物 の記号	酸に対して不安定な基 が導入されたポリマー ※ 1 (配合量)	オニウム塩 の配合量	アミン化合物 (配合量)	有機溶 剤 (配合量)
3 4	R - 34	T - 5 (2. 0 g)	3 0 m g	A - 8 (1. 9 4 m g)	メチルメトキシプロピオネート (6. 0 0 g)
3 5	R - 35	T - 5 (2. 0 g)	3 0 m g	A - 8 (2. 9 2 m g)	"
3 6	R - 36	T - 5 (2. 0 g)	3 0 m g	A - 8 (3. 8 9 m g)	"
3 7	R - 37	T - 5 (2. 0 g)	4 0 m g	A - 8 (2. 5 9 m g)	"
3 8	R - 38	T - 5 (2. 0 g)	4 0 m g	A - 8 (3. 8 9 m g)	"
3 9	R - 39	T - 5 (2. 0 g)	4 0 m g	A - 8 (5. 1 8 m g)	"

※表 1 参照

表 6 : 感光性組成物の調製

実施例 No	感光性 組成物 の記号	酸に対して不安定な基 が導入されたポリマー ※1 (配合量)	オニウム塩 の配合量	フェノール化合物 (配合量)	有機溶剤 (配合量)
40	R-40	T-1 (2.0 g)	40 mg	P-1 (60 mg)	エチルセロソルブアセテート (6.0 g)
41	R-41	T-1 (2.0 g)	40 mg	P-2 (60 mg)	"
42	R-42	T-1 (2.0 g)	40 mg	P-3 (60 mg)	"
43	R-43	T-1 (2.0 g)	40 mg	P-4 (60 mg)	"
44	R-44	T-1 (1.5 g)	30 mg	P-5 (45 mg)	"
45	R-45	T-1 (1.5 g)	30 mg	P-6 (45 mg)	"
46	R-46	T-1 (1.5 g)	30 mg	P-7 (45 mg)	"
47	R-47	T-9 (2.0 g)	10 mg	P-1 (10 mg)	"
48	R-48	T-9 (2.0 g)	10 mg	P-2 (10 mg)	"
49	R-49	T-9 (2.0 g)	10 mg	P-3 (10 mg)	"
50	R-50	T-9 (2.0 g)	10 mg	P-4 (10 mg)	"
51	R-51	T-9 (2.0 g)	10 mg	P-5 (10 mg)	"
52	R-52	T-9 (2.0 g)	10 mg	P-6 (10 mg)	"
53	R-53	T-9 (2.0 g)	10 mg	P-7 (10 mg)	"

※表 1 参照



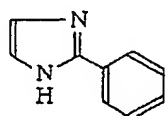
表 7 : 感光性組成物の調製

実施例 No.	感光性 組成物 の記号	酸に対して不安定な基 が導入されたポリマー ※ 1 (配合量)	オニウム塩 の配合量	アミン化合物 (配合量)	フェノール化合物 (配合量)	有機溶 剤 (配合量)
54	R-54	T-9 (2.0 g)	20 mg	A-3 (1.44 mg)	P-1 (20 mg)	エチルセロソルブアセテート (6.0 g)
55	R-55	T-9 (2.0 g)	20 mg	A-3 (2.87 mg)	P-1 (20 mg)	"
56	R-56	T-9 (2.0 g)	20 mg	A-3 (4.31 mg)	P-1 (20 mg)	"
57	R-57	T-9 (2.0 g)	40 mg	A-3 (2.87 mg)	P-1 (20 mg)	"
58	R-58	T-9 (2.0 g)	40 mg	A-3 (5.75 mg)	P-1 (20 mg)	"
59	R-59	T-9 (2.0 g)	40 mg	A-3 (8.62 mg)	P-1 (20 mg)	"
60	R-60	T-9 (2.0 g)	40 mg	A-3 (2.87 mg)	P-1 (20 mg)	"
61	R-61	T-9 (2.0 g)	40 mg	A-3 (2.87 mg)	P-1 (20 mg)	"
62	R-62	T-9 (2.0 g)	40 mg	A-3 (2.87 mg)	P-1 (20 mg)	"

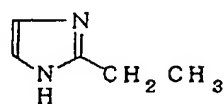
※表 1 参照

31

(A-1) :

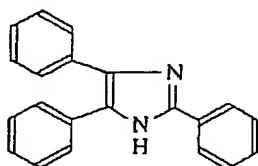


(A-2) :

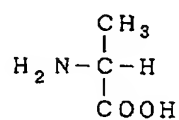


32

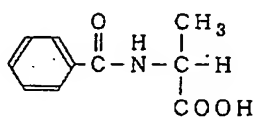
(A-3) :



(A-4) :

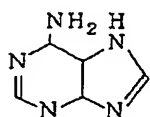


(A-5) :



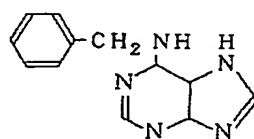
【 0 0 7 8 】

(A-6) :

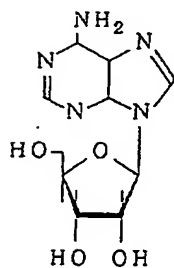


【 化 8 】

(A-7) :



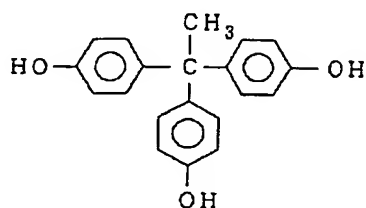
(A-8) :



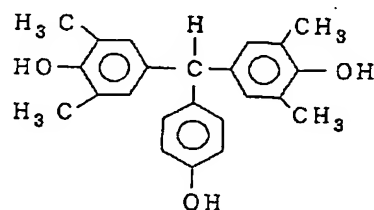
【 0 0 7 9 】

【 化 9 】

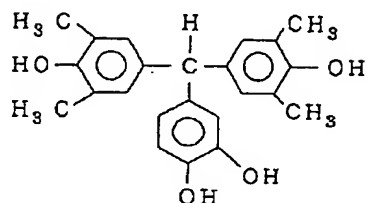
33  
(P-1) :



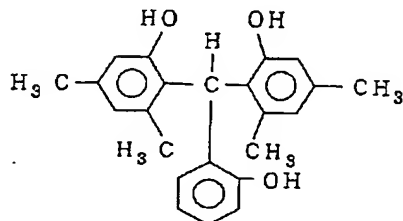
(P-2) :



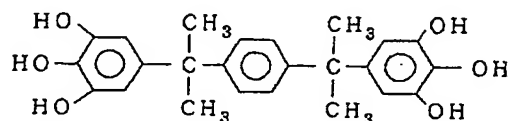
(P-3) :



(P-4) :



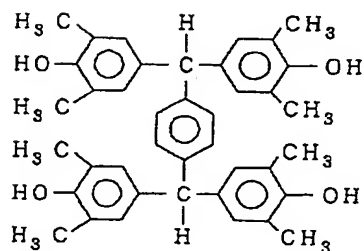
(P-5) :



[0080]

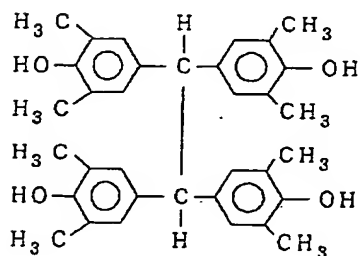
[化10]

(P-6) :



(P-6)

(P-7) :



## (2) パターンの形成

上記の如く調製した感光性組成物（ワニス）の夫々を、6インチのシリコン上にスピンコートし、ホットプレート上において、90℃で90秒間プリベークして、厚さ1.0μmの感光性組成物膜（レジスト膜）を形成した。続いて、このレジスト膜にKrFエキシマレーザステッパを用いてパターン露光した後、ホットプレート上において95℃で90秒間ベークした。次いで、ベーク後のウェハを、濃度1.59%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（TMAH水溶液）に20秒間浸漬させてレジスト膜を現像処理し、水洗及び乾燥させてライン及びスペースからなるパターンを得た。

[0081] このように形成されたパターンについて、その断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、解像度としてライン及びスペースの幅を測定した。

[0082] 各実施例における、感光性組成物の露光量（感度）及び解像度を下記表8～表13に示す。

[0083]

[表8]

表8：パターンの形成

実施例	感光性組成物の記号	プリベーク条件	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光後のベーク条件	解像度 (μm)
1	R-1	95℃90秒	12	95℃90秒	0.275
2	R-2	"	16	"	0.275
3	R-3	"	24	"	0.275
4	R-4	"	12	"	0.275
5	R-5	"	6	"	0.30
6	R-6	"	14	"	0.25
7	R-7	"	14	"	0.275
8	R-8	"	15	"	0.275
9	R-9	"	12	"	0.275

【0084】

【表9】

表9：パターンの形成

実施例	感光性組成物の記号	プリベーク条件	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光後のベーク条件	解像度 (μm)
10	R-10	95℃90秒	23	95℃90秒	0.30
11	R-11	"	25	"	0.275
12	R-12	"	24	"	0.30
13	R-13	"	21	"	0.30
14	R-14	"	20	"	0.275
15	R-15	"	22	"	0.275
16	R-16	"	22	"	0.30
17	R-17	"	20	"	0.275
18	R-18	"	18	"	0.275
19	R-19	"	16	"	0.275
20	R-20	"	21	"	0.275
21	R-21	"	19	"	0.275

【0085】

【表10】

表 1 0 : パターンの形成

実施例	感光性組成物の記号	プリベーク条件	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光後のベーク条件	解像度 (μm)
2 2	R - 2 2	9 5 °C 9 0 秒	32	9 5 °C 9 0 秒	0 . 3 5
2 3	R - 2 3	"	36	"	0 . 2 7 5
2 4	R - 2 4	"	34	"	0 . 3 0
2 5	R - 2 5	"	33	"	0 . 2 7 5
2 6	R - 2 6	"	35	"	0 . 2 7 5
2 7	R - 2 7	"	39	"	0 . 3 0
2 8	R - 2 8	"	37	"	0 . 3 0
2 9	R - 2 9	"	38	"	0 . 2 7 5
3 0	R - 3 0	"	40	"	0 . 2 7 5
3 1	R - 3 1	"	37	"	0 . 3 0
3 2	R - 3 2	"	39	"	0 . 2 7 5
3 3	R - 3 3	"	41	"	0 . 2 7 5

【 0 0 8 6 】

【 表 1 1 】

表 1 1 : パターンの形成

実施例	感光性組成物の記号	プリベーク条件	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光後のベーク条件	解像度 (μm)
3 4	R - 3 4	9 5 °C 9 0 秒	32	9 5 °C 9 0 秒	0 . 3 0
3 5	R - 3 5	"	35	"	0 . 2 7 5
3 6	R - 3 6	"	39	"	0 . 2 7 5
3 7	R - 3 7	"	37	"	0 . 2 7 5
3 8	R - 3 8	"	38	"	0 . 2 7 5
3 9	R - 3 9	"	41	"	0 . 2 7 5

【 0 0 8 7 】

【 表 1 2 】

表 1 2 : パターンの形成

実施例	感光性組成物の記号	プリベーク条件	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光後のベーク条件	解像度 (μm)
4 0	R - 4 0	9 5 °C 9 0 秒	4 2	9 5 °C 9 0 秒	0 . 3 5
4 1	R - 4 1	"	4 0	"	0 . 3 0
4 2	R - 4 2	"	4 1	"	0 . 3 0
4 3	R - 4 3	"	4 3	"	0 . 3 5
4 4	R - 4 4	"	4 6	"	0 . 3 0
4 5	R - 4 5	"	4 4	"	0 . 3 0
4 6	R - 4 6	"	4 3	"	0 . 3 0
4 7	R - 4 7	"	5 0	"	0 . 3 5
4 8	R - 4 8	"	4 5	"	0 . 3 5
4 9	R - 4 9	"	4 2	"	0 . 3 5
5 0	R - 5 0	"	4 1	"	0 . 3 5
5 1	R - 5 1	"	4 7	"	0 . 3 0
5 2	R - 5 2	"	4 4	"	0 . 3 0
5 3	R - 5 3	"	4 3	"	0 . 3 0

【 0 0 8 8 】

【 表 1 3 】

表 1 3 : パターンの形成

実施例	感光性組成物の記号	プリベーク条件	露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	露光後のベーク条件	解像度 (μm)
5 4	R - 5 4	9 5 °C 9 0 秒	3 5	9 5 °C 9 0 秒	0 . 2 7 5
5 5	R - 5 5	"	3 2	"	0 . 2 5
5 6	R - 5 6	"	3 3	"	0 . 2 5
5 7	R - 5 7	"	3 5	"	0 . 2 7 5
5 8	R - 5 8	"	3 2	"	0 . 2 7 5
5 9	R - 5 9	"	3 3	"	0 . 2 5
6 0	R - 6 0	"	3 5	"	0 . 2 7 5
6 1	R - 6 1	"	3 3	"	0 . 2 5
6 2	R - 6 2	"	3 2	"	0 . 2 5

以上の結果より、本発明の感光性組成物は、高感度であり且つ高解像性であることが明らかである。また、いずれの組成物に関しても、得られたパターンの断面は矩形状であり、ライン部の側面は急峻であった。

## 比較例 1

酸に対して不安定な基が導入されたポリマーである [ T - 1 ] 2 . 0 g と、光酸発生剤としてオニウム塩 (トリフェニルスルホニウムトリフレート) 3 0 m g とをエチルセロルブアセテート 6 . 0 0 g に溶解させ、この溶液を細孔径 0 . 2 ミクロンのフィルターを介して濾過し、

感光性組成物 [ R - 6 3 ] をワニスの状態で調製した。

【 0 0 8 9 】 感光性組成物 [ R - 6 3 ] を用いて、前記実施例と同様の方法及び条件に従ってパターン形成を行った。

【 0 0 9 0 】 得られたパターンについて、その断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、解像度としてライン及びスペースの幅を測定したところ、露光量 4 0 m J / c m <sup>2</sup> で解像度が 0 . 3 5 μ m であった。しかしながら、このパターンの表層部に底状の難溶化層が生じていた。これは、感光性組成物 [ R - 6 3 ] において、前記

実施例の如き特定のアミン化合物またはフェノール化合物が配合されていないことによるものと考えられる。

#### 比較例 2

酸に対して不安定な基が導入されたポリマーである〔T-5〕2.0gと、光酸発生剤としてオニウム塩（トリフェニルスルホニウムトリフレート）30mgとを、メチルメトキシプロピオネート6.00gに溶解させ、この溶液を細孔径0.2ミクロンのフィルターを介して濾過し、感光性組成物〔R-64〕をワニスの状態で調製した。

【0091】感光性組成物〔R-64〕を用いて、前記実施例と同様の方法及び条件に従ってパターン形成を行った。

【0092】得られたパターンについて、その断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、解像度としてライン及びスペースの幅を測定したところ、露光量43mJ/cm<sup>2</sup>で解像度が0.40μmであった。しかしながら、このパターンの表層部に底状の難溶化層が生じていた。これは、感光性組成物〔R-64〕において、前記実施例の如き特定のアミン化合物またはフェノール化合物が配合されていないことによるものと考えられる。

#### 比較例 3

酸に対して不安定な基が導入されたポリマーである〔T-1〕2.0gと、光酸発生剤としてオニウム塩（トリフェニルスルホニウムトリフレート）40mgとを、エ

チルソルブアセテート6.00gに溶解させ、この溶液を細孔径0.2ミクロンのフィルターを介して濾過し、感光性組成物〔R-65〕をワニスの状態で調製した。

【0093】感光性組成物〔R-65〕を用いて、前記実施例と同様の方法及び条件に従ってパターン形成を行った。

【0094】得られたパターンについて、その断面形状を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、解像度としてライン及びスペースの幅を測定したところ、露光量40mJ/cm<sup>2</sup>で解像度が0.40μmであった。しかしながら、このパターンの表層部に底状の難溶化層が生じていた。これは、感光性組成物〔R-65〕において、前記実施例の如き特定のアミン化合物またはフェノール化合物が配合されていないことによるものと考えられる。

#### 【0095】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、特に短波長の光源に対して高感度、高解像性であり、且つ膜の状態で相分離を生じることなく、また周囲の雰囲気の影響を受け難く、これを用いて安定して断面矩形の微細なパターンを形成することの可能な感光性組成物が提供される。かかる感光性組成物、更にこれを用いたレジストパターンの形成は、半導体装置製造プロセスのフォトリソグラフィ技術において顕著な効果を奏するものであり、その工業的価値は極めて大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 一夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 千葉 謙治

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内